

Partial translation of JP Sho50-100, A

TITLE: Process for producing silicon-containing resinous material

CLAIM:

A process for producing silicon-containing resinous material, comprising addition-polymerizing (a) a hydrogenated silicon compound having at least two hydrogen atoms bound to a silicon atom with (b) an isocyanuric acid compound selected among an alkenyl isocyanurate and its derivative.

(END)

Best Available Copy

(a) 成分と (b) 成分との反応は通常の場合、等モル比にて行なわれる。(a) 成分の水素並びに (b) 成分のアルケニル基あるいはその誘導基などの活性な基が多數残存すると空気中の水分、酸素などと反応し、劣化を起す恐れがある。

しかし本発明において次のような場合にはこの種の残存活性基が効果的な役割を果すことになる。それは目的樹脂状物を溶剤可溶のワニスとして用いる場合や有機合成における中間体として用いる場合である。また官能基数を減らせば低分子量の付加体やプレポリマーが得られる。

本発明における (a) 成分と (b) 成分との付加重合反応に際しては溶媒は必ずしも必要ではない。しかし、溶剤型ワニスを目的とするような場合に溶媒の使用が可能である。溶媒を使用した場合には付加重合時の攪拌操作あるいは反応熱の制御が比較的容易である。

勿論、溶剤型ワニスを目的とする場合でも反応溶媒を用いることなく、反応終了後溶媒に溶かすようにしてもよい。溶媒としては特に限定されるも

(3)

ある。

本発明は付加重合反応を途中で止めれば生成樹脂状物は溶媒可溶の初期重合物が得られる。このものは溶媒に溶かして、若しくはそのままワニスとして注形材料、含浸剤、被膜剤、接着剤に供することができる。また付加重合反応を一挙に完結させることにより硬化物を得ることもできる。この方法の場合は適用製品に適用した形態において付加重合を進め、かつ完結するようになるとよい。

~~更に前記初期重合物は被膜剤成分である (a) 成分を含む (b) 成分と適当に混合して硬化することとする。~~

本発明において、硬化の系ビニルモノマあるいはオレフィンモノマを共重合させることができある。また前記 (a) 成分あるいは (b) 成分を共存させて硬化させることもできる。

本発明で用いる (a) 成分のけい素化合物は一般式が $H - Si - R_1 - R_2 - R_3$ (式中、 R_1 、 R_2 および R_3 はけい素原子に結合している原子または原子団で、例えば水素原子、有機基、有機

のではない。例えばベンゼン、トルエン、イソブロビルアルコール、メチルエチルケトンなどのように反応成分若しくは生成する樹脂状物と相溶性の良いものならば芳香族系、脂肪族系の如何を問わず使用することができる。

本発明において、付加重合反応は、無触媒下では 200℃以上の高温にて行なわれる。これに対して付加重合触媒の存在下では 200℃以下で反応させることも可能である。通常の場合は付加重合触媒の存在下において 50~150℃の範囲で反応させることにより本発明は充分達成される。

上記の温度範囲は反応速度および加熱操作の容易性の点から最も合理的である。ここで前記付加重合触媒としては公知のもの全てが使用可能である。例えばルイス酸、有機塩基、パラジウムーアルミニウム、ラネーニッケル、白金、過酸化物、紫外線、UV 等が用いられる。

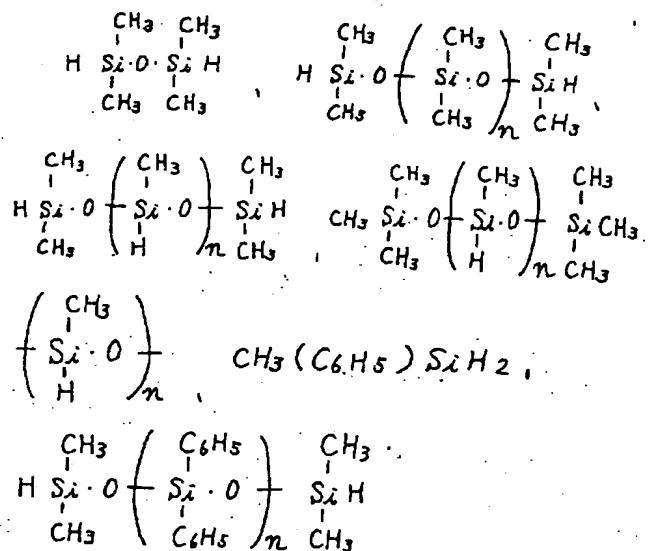
また、特に有用なのは白金黒、白金アスペスト、白金シリカゲル、白金活性炭、白金アルミニウム、塩化白金酸、塩化白金酸塩、塩化白金酸錯塩などで

(4)

けい素基、ハロゲン原子などであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも 1 個は水素原子または $H - Si$ 結合を含む有機けい素基である) で示されるものである。具体的には、例えば SiH_4 、 H_2SiCl_3 、 $(CH_3)_2SiH_2$ 、 CH_3SiH_3 、 $(CH_3)_3SiH$ 、 SiH_4 、 SiH_3 、 SiH_2 、 SiH 、 SiH_2Cl 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_2Cl_3 、 SiH_2Cl_4 、 SiH_2Cl_5 、 SiH_2Cl_6 などのシラン化合物、

(5)

(6)



などのシロキサン化合物などの少なくとも1種が用いられる。

(7)

ル基あるいはその誘導基中にハロゲン原子やアルコキシ基のような加水分解性の基が残存している場合で、これが不要な場合は加水分解することによって除去することができます。

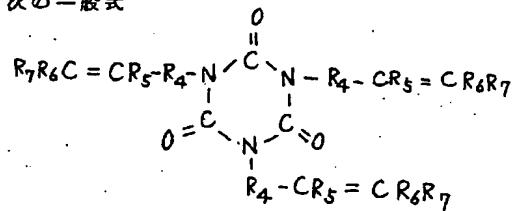
また通常用いられているシリコーン類と共に加水分解させて既存のシリコーン樹脂を変性することもできる。

本発明において、(a)成分の水素化けい素化合物および(b)成分のイソシアヌール酸アルケニル並びにその誘導体はそれぞれ少なくとも1種が用いられる。例えば(1)(a)成分と(b)成分とから1種ずつ選択する組合せ、(2)(a)成分から1種、(b)成分から2種以上を選択する組合せおよび(3)(a)成分から2種以上、(b)成分から3種を選択する組合せのいずれの場合でも本発明は充分達成される。

(a)成分と(b)成分との付加重合の際反応系に不飽和基を有する化合物の少なくとも1種を添加することによりこれを共重合させることも可能である。不飽和基を有する化合物との共重合は目的樹脂状物の改質あるいは別の性質を付与する効果がある。

19

特開 昭50-1003



(式中、R₁ は有機基、R₂、R₃、R₄ は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基である。) で示されるもので、例えばイソシアヌール酸トリビニル、イソシアヌール酸トリアリル (allyl) イソシアヌール酸トリクロチル、イソシアヌール酸トリメタアクリル、イソシアヌール酸トリクロルプロペニル、イソシアヌール酸トリブタジエニルなどがある。

またその誘導体とは3個のアルケニル基のうちの1個ないし2個をアルキル基、シリルアルキル基、アリル(aryl)基などの置換基で置き換えたものである。

本発明によつて得られる樹脂状物中のアルケニ

(8)

が、特にコスト低減の効果が顕著である。ここに
不飽和結合を有する化合物としては例えばジアリル~~アルキル~~、
フタレートやビニルシロキサンなどが用いられる。

本発明を実施するに当たり、付加重合反応に際してのその他の諸条件は通常の付加重合反応条件に準じて適宜選択することができる。

以下、本発明の実施例を示す。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものでない。

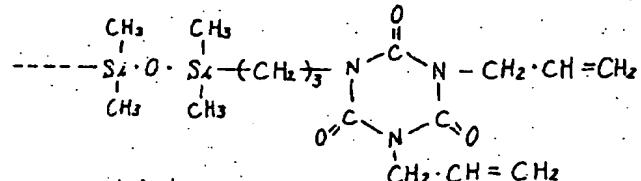
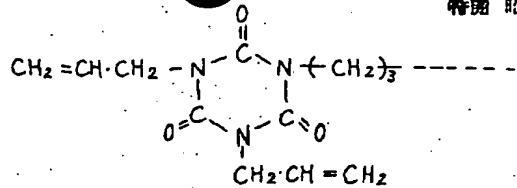
寒症例 1

搅拌機、温度計、還流冷却管および滴下ロートを備えた1000ccの4つロフラスコに、シアヌール酸トリアリル125g(0.5モル)とベンゼン200mlを入れて混合しておく。これに塩化白金酸のメチルエチルケトン溶液(濃度0.001モル/1)25mlを加えた後85℃に加热してゆるやかに攪拌させる。

次に滴下ロートに 1, 1, 3, 3-テトラメチルジロキサン 33.6 g (0.25 モル) を入れ、50 分間かけて徐々に滴下する。滴下終了後反応液を少量採取し、水酸化カリウムのアルコール溶液中

に投入すると水素ガスの発生が認められた。そこで反応を更に3時間続けた。ここで再び反応液を採取し、水酸化カリウムのアルコール溶液中に投入したが、もはや水素ガスの発生は認められず、けい素に結合している水素は実質的に完全に反応して消失したことを確かめた。その後なお1時間還流させた後室温まで冷却し、かつ反応液を5%の炭酸ソーダ水溶液100mlを加えて洗浄し、更に蒸留水100mlで2回洗浄した。洗浄後水層を除去し、反応生成物のベンゼン溶液を硫酸マグネシウムで脱水乾燥し、しかる後ベンゼンを除去して粘稠な液体131.07gを得た。このものを赤外線吸収スペクトルで調べたところ、反応前に認められた2200cm⁻¹の吸収が消えており、HSi=が消失したことを示し、また核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、反応前に存在していた4.6, 9.0, 10.0ppmのシグナルが消え、0.5, 9.0ppmに新しいシグナルが発生しており、-N(CH₃)₂-Si=が生成したことを示した。

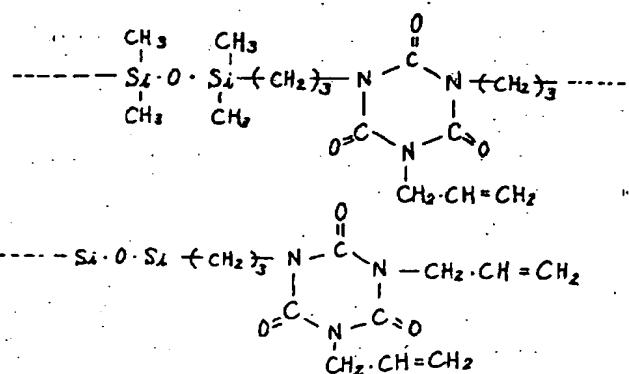
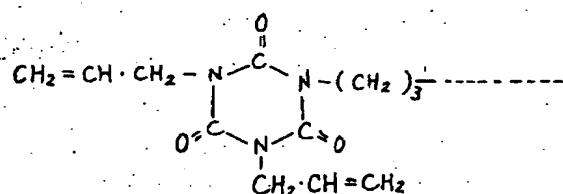
以上の結果より生成物の化学構造は



であることを確認した。上記の化学構造は核磁気共鳴スペクトルの積分値、分子量測定値および元素分析値によつても確かめた。

実施例2

イソシアヌール酸トリアリル150g(0.6モル)、1, 1, 3, 3-テトラメチルシロキサン53.7g(0.4モル)と配合比を変えた他は実施例1と全く同じ条件、要領にて目的の樹脂状物198gを得た。このものの化学構造は



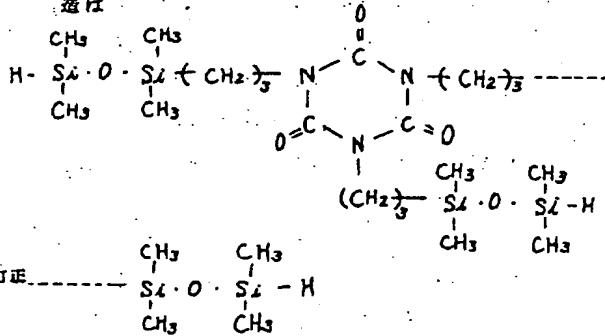
であることを確かめた。

実施例3

攪拌機、温度計、還流冷却管および滴下ロートを備えた100ccの4つロフラスコ、1, 1, 3, 3-テトラメチルシロキサン13.56g

(0.101モル)およびトルエン25mlを入れて混合し、これに白金アルミニナ触媒(5×10⁻³atm-Pt/g-Alumina)0.3964gを入れ、攪拌して懸濁状にしておく。

次にフラスコを120℃に加熱してゆるやかに還流させ、滴下ロートよりイソシアヌール酸トリアリル8.38g(0.0337モル)を20分間かけて徐々に滴下する。滴下終了後4時間還流を続けて反応させた後室温まで冷却した。反応液を濾過し、かつ濾液からトルエンを留去して微黄色の低粘度液体19.94gを得た。このものの化学構造は



であることを確かめた。

実施例 4

イソシアヌール酸トリアリル 8.3 g (1当量) と 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロベ
ンタシロキサン 6.0 g (1当量) とを混合すると
透明な微黄色の液体混合物となつた。

次にこの混合物 1.0 g に、付加重合触媒として
2% の塩化白金酸ブチルアルコール溶液 0.015
ml を加え、無溶媒にて、120℃で加熱すれば付
加重合し、6.8 分で硬化した。また前記触媒溶液
0.010 ml の場合は 126 分で硬化、0.035
ml 添加で 100℃で加熱した場合は 4.4 分で硬
化し、更に同温度で 0.030 ml 添加した場合は
13.0 分で硬化し、均質で透明な樹脂状物が得ら
れた。

実施例 5

実施例 1 で得た樹脂状物 15.86 g (0.1 当量)
と 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロベ
ンタシロキサン 6.0 g (0.1 当量) とを混合した
後これに付加重合触媒として 2% の塩化白金酸溶

05

結果、均一で強靭な板状硬化物が得られた。

実施例 8

イソシアヌール酸トリアリル 1 当量と 1, 3,
5, 7-テトラメチルシクロヘキシロキサン 1
当量とを配合してなる混合物 1.0 g を実施例 5 と
全く同じ方法で付加重合して硬化させ、均質で強
靭な板状樹脂状物を得た。

実施例 9

イソシアヌール酸トリアリル 1 当量と 1, 3,
5, 7, 9-ペンタメチルシクロヘキシロキサン 1
当量とを配合してなる混合物 1.0 g を実
施例 5 と全く同じ方法で付加重合して硬化させ、
均質で強靭な板状樹脂状物を得た。

次に上記実施例 7 ~ 9 で得た硬化物の加熱減量
特性を図に示す。図は加熱温度と重量残率との関
係を示すグラフで、曲線 1 は実施例 7、曲線 2 は
実施例 8、曲線 3 は実施例 9 の硬化物の特性を示
すものである。試験は密閉ガス中で 1 分間に 10
℃の割で温度を上げ、重量残率 (%) を測定した
ものである。

特開 昭50-100(5)
液 0.0015 ml を加え、120℃で 5 時間加熱
すると、微黄色の透明な硬化物が得られた。

実施例 6

実施例 3 で得た樹脂状物 1.0 g (0.05 当量)
とイソシアヌール酸トリアリル 4.2 g (0.05 当
量) とイソシアヌール酸トリアリル 4.2 g (0.05
当量) とを混合した後これに付加重合触媒として
2% の塩化白金酸溶液 0.0008 ml を加え、120
℃で 5 時間加熱すると、微黄色の透明な硬化物が
得られた。

実施例 7

未反応アルケニル基を有する実施例 2 で得た反
応生成物と未反応水素原子を有する実施例 3 で得
た反応生成物と同じ当量に配合してなる混合物
1.0 g に、付加重合触媒として濃度 2% の塩化白
金酸ブタノール溶液 0.030 ml を添加し、これを
シリコーン表面処理した 2 枚の鉄板に挟み、100
℃ / 10 時間、120℃ / 5 時間、150℃ / 2
時間、180℃ / 2 時間、200℃ / 2 時間、更
に 225℃ / 1.5 時間の条件で硬化させた。この

06

図面の簡単な説明

図は樹脂状物の加熱減量特性を示すグラフである。

代理人弁理士 高橋明夫

07

08

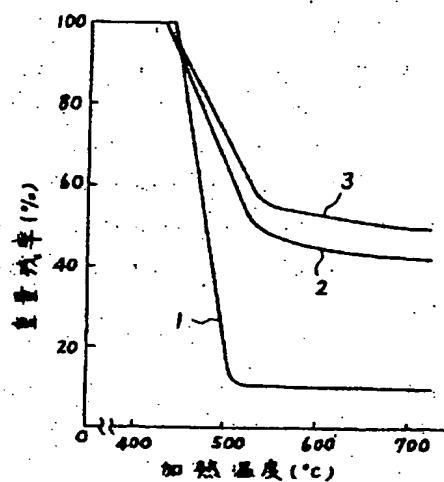
添附書類の目録

- (1) 類 品 1通
- (2) 図 1通
- (3) 本 1通
- (4) 特許権 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内
氏 名 奈良原 俊和



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.